

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-305162

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

*JP doc given
not the abstract
applied or reserve
but in the correct
typed area - 1.
printed as it is
associated abstract
Katz*

(51)Int.Cl.

G23C 14/08

G04B 35/48

G23C 4/10

G23C 4/12

G23C 14/32

(21)Application number : 07-051407

(22)Date of filing : 10.03.1995

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(72)Inventor : MATSUMOTO KAZUhide

YASUDA KAZUHIRO

OKAMURA TAKANARI

WATANABE MICHIO

YOSHIKURA BENIKO

HONDA KEIZO

(30)Priority

Priority number : 06 42656 Priority date : 14.03.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CERAMIC COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a ceramic coating free from corrosion by steam and having stable adhesive strength by forming a bonding layer of an alloy of specified metals on the surface of a heat resistant alloy substrate and coating the bonding layer with an evaporated and ionized ceramic material.

CONSTITUTION: A bonding layer of an alloy based on Ni or Co excellent in high temp. oxidation and corrosion resistances and contg. Cr, Al and one or more among Hf, Ta, Y, Si and Zr is formed by plasma spraying or other method on the surface of a substrate based on at least one among Ni, Co and Fe. Ceramics based on ZrO₂ and contg. one or more among CaO, MgO and Y₂O₃ is evaporated and ionized and a ceramic coating is formed on the bonding layer. Film forming energy is synergistically increased and the objective ceramic coating excellent in adhesive strength is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-305162

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08		K 8414-4K		
C 0 4 B 35/48				
C 2 3 C 4/10				
4/12				

C 0 4 B 35/ 48

A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-51407	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成7年(1995)3月10日	(72)発明者	松 本 一 秀 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中工場内
(31)優先権主張番号	特願平6-42656	(72)発明者	安 田 一 浩 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
(32)優先日	平6(1994)3月14日	(72)発明者	岡 村 隆 成 神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外3名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミック被覆の製造方法

(57)【要約】

【目的】 金属合金層とセラミック被覆層界面或はセラミック被覆層内の密着力が長期間にわたって安定しており、割れや剥離が起りにくいセラミック被覆の製造方法を得ること。

【構成】 Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、Ni, Coの少なくとも一方にCr, Alを含んだものと、さらにHf, Ta, Y, Si, Zrのいずれか1つもしくはそれらの組合わせとからなる結合層を形成する工程と、ZrO₂を主成分としてCaO, MgO, Y₂O₃のいずれか1つもしくはそれらの組合わせとからなるセラミックを蒸発・イオン化して上記合金の結合層上に被覆する工程とを有することを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、Ni, Coの少なくとも一方にCr, Alを含んだものと、さらにHf, Ta, Y, Si, Zrのいずれか1つもしくはそれらの組合せとからなる結合層を形成する工程と、ZrO₂を主成分としCaO, MgO, Y₂O₃のいずれか1つもしくはそれらの組合せとからなるセラミック材を蒸発・イオン化して上記合金の結合層上に被覆する工程とを有することを特徴とするセラミック被覆の製造方法。

【請求項2】前記合金の結合層を形成する工程は、Ar, He, H₂, N₂のいずれか1つもしくはそれらを組合せた1気圧以下の雰囲気中でプラズマ溶射する工程を有し、前記セラミックを被覆する工程は、セラミック材を蒸発する工程、熱電子発生装置と熱電子加速装置によって蒸発したセラミック粒子をイオン化する工程、反応ガスを導入する工程、前記基材を加熱する工程、前記基材に電圧を印加する工程とを有することを特徴とする、請求項1記載のセラミック被覆の製造方法。

【請求項3】成膜レート検出装置或はイオン化電流検出装置の1つまたは両者からの信号により、電子ビーム発生装置の電子ビーム電流及び電子ビーム走査、或はルツボ抵抗加熱が制御されることを特徴とする、請求項1記載のセラミック被覆の製造方法。

【請求項4】基材は、基材抵抗加熱装置、ランプ加熱装置、高周波加熱装置、電子ビーム加熱装置のいずれか1つもしくはそれらの組合せによって加熱されることを特徴とする、請求項2記載のセラミック被覆の製造方法。

【請求項5】セラミック被覆は物理蒸着法で形成し、その被覆は正方晶を90%以上含み、被覆中における安定化剤Y₂O₃の平均濃度が5~15wt%の範囲であり、かつ微小領域における濃度が3~18wt%の間に分布するようにしたことを特徴とする、請求項1記載のセラミック被覆の製造方法。

【請求項6】セラミック粒子を蒸発させるセラミック材は、安定化剤Y₂O₃の平均濃度が5~20wt%の範囲であることを特徴とする、請求項1記載のセラミック被覆の製造方法。

【請求項7】セラミック材は、その粒度が0.1~2μmの粒度分布をもち、かつ結晶粒内のY₂O₃含有量が5~20wt%であることを特徴とする、請求項1記載のセラミック被覆の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温或は高温腐食環境下で用いられる耐熱部材を製造するためのセラミック被覆の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般

2

に、発電用ガスタービンプラント等においては、発電効率を向上させるためにガスタービンの高温化が指向されている。したがって、この高温化に伴ってガスタービン部材の耐熱温度や高温耐酸化性の向上が望まれ、Ni基或はCo基高温用耐熱合金が開発され、耐熱温度も向上してきているが、その温度は850℃程度が限界である。

【0003】そこで、さらに高温耐久性を高める目的からセラミック材料が検討されているが、構造材として用いるには金属材料に比べ靱性等に問題があり、本格的に適用するまでには至っていない。したがって、このような部材の高温化に対処するために、部材が高温にならないような方法の検討も盛んに行なわれている。

【0004】すなわち、このような方法の一つは部材を冷却する方法であり、他の方法は部材の表面に熱伝導率の小さいセラミックをコーティングする方法である。このようなコーティングは熱遮蔽コーティング(Thermal Barrier Coating)と呼ばれ、熱遮蔽コーティングを施さないものに比べ基材の実質温度を50℃~100℃抑制できるとも報告されている。そして、この熱遮蔽コーティングを構成するセラミックとしては従来から用いられているジルコニア(ZrO₂)系材料がある。このジルコニアは優れた機械的な性質に加え、熱伝導率が低いという利点をもっている。

【0005】ところで、ジルコニアには単斜晶、正方晶、立方晶の3つの結晶構造があるが、機械的性質の観点からは正方晶が最も優れている。純ジルコニア(ZrO₂)は、室温では単斜晶が安定相であるが、温度を上げていくと、約1000℃付近で単斜晶から正方晶に、約2300℃付近で正方晶から立方晶に可逆的に相転移する。この相転移の発生とそれに伴う体積変化が純ジルコニアの実用上の障害になっている。すなわち、ジルコニアの焼結プロセスにおける冷却過程で、ジルコニアは正方晶から機械的性質に劣る単斜晶に相転移し、そのときに大きな体積膨張が発生するため、低下した機械的性質と相まって自壊する恐れが高い。この冷却過程での相転移をなくすため、通常、機械的性質に優れる正方晶や立方晶を室温まで持ち越すように、つまり高温相を安定化するために、Y₂O₃やCaO, MgO等の化合物を添加して用いている。これにより、冷却過程で生じる正方晶から単斜晶への相転移を抑制し、室温から高温まで機械的性質に優れる正方晶や立方晶とすることができ

る。

【0006】しかし、Y₂O₃で安定化させた正方晶ジルコニアも、水蒸気を含む80~300℃の雰囲気下にさらされると、熱履歴に伴う相転移とは異なる相転移を発生する欠点が残る。例えば、ガスタービンのように水蒸気を含む雰囲気下で使用される動翼や静翼への熱遮蔽コーティング等に安定化ジルコニアを使用した場合、運

転温度である1100~1400℃では問題はないもの

の、ガスタービンの起動、停止時に通過あるいは保持される80~300℃の温度域で、安定化ジルコニアは正方晶から単斜晶へ相転移してしまうという欠点(水蒸気腐食)がある。この水蒸気腐食により、ジルコニア被覆層は割れを発生して劣化し、耐久性が著しく低下してしまう。

【0007】また熱遮蔽コーティングは基材を構成する耐熱合金と物性値が異なるセラミックを被覆するものであるため、基材とジルコニア皮膜との密着強度、およびその信頼性に問題がある。特に、ガスタービン等では起動停止等の熱サイクルにより、基材表面が高温酸化や高温腐食を生じて、高温における機械的強度や耐化学的特性が低下しジルコニア皮膜の剥離、脱落等の損傷が生じる。

【0008】そこで、このような点を解決する方法として、基材とセラミック被覆層との間に金属合金層からなる結合層を設けるものがある。この金属合金層は、耐高温酸化や高温腐食に優れた性質を有するNi或はCoを主成分とし、Cr, Al, Y等を添加したいわゆるMCrAlY系合金が良く使用されている。そして、このような金属結合層や熱遮蔽コーティングに用いるセラミック被覆層は、主に大気プラズマ溶射法で形成される。この場合、セラミック被覆層と金属合金層との密着機構は機械的な結合にすぎず、その強度は2~5 kg/mm²といわれている。

【0009】一方、金属結合層や熱遮蔽コーティングに用いるセラミック被覆層が、主にプラズマ溶射法で形成される理由は、被覆形成速度が速く、経済性に優れているためである。しかしながら、金属合金層やセラミック被覆層は、高温で燃料中の不純物等による高温腐食環境下で用いられるため、気孔の多い多孔質構造の金属合金層やセラミック被覆層では、金属合金層の高温酸化、高温腐食の問題がある。金属合金層は高温耐酸化性、耐食性に優れた成分であるが、それらの被覆層の形成方法により、必ずしも本来の合金材料で予想される高温耐酸化性、耐食性を発揮するものではない。

【0010】ところが、大気プラズマ溶射で形成した金属合金層やセラミックス被覆層で構成した熱遮蔽コーティングを高温酸化、或は高温腐食環境下で熱サイクル試験を行なった結果、その耐久性は著しく低く、セラミック被覆層が剥離することがわかっている。これは、金属合金層とセラミック被覆層との結合が、本来機械的な強度でその強度が弱いことに加え、さらに、その境界部分の金属合金層の表面が酸化或は腐食され、その密着力が更に低下するためと考えられる。また、セラミック被覆層の剥離は、金属合金層との境界面のみだけでなく、セラミック層内でも多数発生している。

【0011】このように、従来の熱遮蔽コーティングでは、水蒸気腐食によりセラミック被覆層に割れを発生し、耐久性が著しく低下する。また、高温酸化、高温腐

食等により金属合金層の表面が変化し、セラミック被覆層との結合力が更に低下すると考えられ、熱遮蔽コーティングの信頼性が大幅に低下している。

【0012】本発明はこのような点に鑑み、機械的な強度を有し、水蒸気腐食がなく、金属合金層とセラミック被覆層界面或はセラミック被覆層内の密着力が長期間にわたって安定しており、割れや剥離が起りにくいセラミック被覆の製造方法を得ることを目的とする。

【0013】

10 【課題を解決するための手段】第1の発明は、Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、Ni, Coの少なくとも一方にCr, Alを含み、さらにHf, Ta, Y, Si, Zrのいずれか1つもしくはそれらの組合わせとからなる結合層を形成する工程と、ZrO₂を主成分としCaO, MgO, Y₂O₃のいずれか1つもしくはそれらの組合わせからなるセラミックを蒸発・イオン化して上記合金の結合層上に被覆する工程とを有することを特徴とする。

20 【0014】また、第2の発明は、合金の結合層を形成する工程が、Ar, He, H₂, N₂のいずれか1つもしくはそれらを組合わせた1気圧以下の雰囲気中でプラズマ溶射する工程を有し、前記セラミックを被覆する工程は、セラミックを蒸発する工程、熱電子発生装置と熱電子加速装置によって蒸発したセラミック粒子をイオン化する工程、反応ガスを導入する工程、基材を加熱する工程、基材に電圧を印加する工程とを有することを特徴とする。

30 【0015】第3の発明は、セラミック被覆は物理蒸着法で形成し、その被覆は正方晶を90%以上含み、被覆中における安定化剤Y₂O₃の平均濃度が5~15wt%の範囲であり、かつ微小領域における濃度が3~18wt%の間に分布するようにしたことを特徴とする。

【0016】

【作用】上記製造方法によれば、イオン化したセラミック材の基材への衝突、或は励起された反応ガス、基材へのマイナス電圧印加、基材の加熱により皮膜形成エネルギーが相乗的に大きくなり、密着強度に優れたものとなり、高温雰囲気中での長期間の使用に対しても、セラミック被覆層の割れ発生や剥離が防止され、また金属合金層の酸化が防止できる。

【0017】

【実施例】Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された耐熱合金部材の表面を脱脂及びアルミナ粒子等を用いたプラスト処理で粗面化する。次に、この耐熱合金部材を真空チャンバー内に挿着し、所定の真空度になるまで真空引きした後、Ar, He, H₂, N₂のいずれか一つまたはそれらを組合わせた雰囲気中で10 Torrの圧力にする。

50 【0018】次に、プラズマを発生させ耐熱合金部材を数100℃まで加熱した後、Ni, Coの少なくとも一

5

方にCr, Alを含んだものと、Hf, Ta, Y, Si, Zrのいずれか1つもしくはそれらの組合せとからなる溶射粉末をプラズマに混入して耐熱合金部材表面にコーティングする。

【0019】しかして、このようにして形成された皮膜は、従来の大気プラズマ溶射による皮膜に比べ、皮膜内に酸化物や気孔が殆どない非常に緻密な皮膜になり、高温酸化、高温耐食が大幅に向上する。

【0020】このようにして形成されたMGrAlY層には、下記のようなセラミック被覆装置によってセラミック層の被覆を行なう。すなわち、セラミック被覆層は、図1に示すように、セラミック被覆を行なう真空チャンバ1、拡散ポンプDPと油回転ポンプRPからなる真空排気層2、及び図示しない制御装置及び電源装置によって構成されている。

【0021】真空チャンバ1内には、その下部にセラミック材を装着するルツボ3が配設されており、そのルツボ3の下方にはセラミック材を溶解・蒸発させる電子ビーム発生装置4が設けられ、さらにそのルツボ3の側面には電子ビーム走査装置5が設けられている。また、上記ルツボ3の上方側部にはルツボ3で蒸発したセラミック材をイオン化させる熱電子発生装置6および熱電子加速装置7が設けられており、その熱電子発生装置6にはイオン化電流検出装置8が接続され、そのイオン化電流検出装置8が上記熱電子加速装置7に接続されている。さらに、上記ルツボ3の上方には成膜レート検出装置9が設けられている。

【0022】一方、真空チャンバ1内上部には、モータ10によって回転駆動される基材駆動装置11が設けられており、その基材駆動装置11に耐熱合金部材12を着脱可能に装着するようにしてある。そして、上記基材駆動装置11に装着された耐熱合金部材12の近傍部には、その耐熱合金部材を加熱する基材抵抗加熱装置13が配設され、さらに、上記基材駆動装置11には耐熱合金部材にマイナス電圧を印加する電圧印加装置14が接続されている。また、真空チャンバ1には酸素等の反応ガス供給装置15が接続されており、その途中に反応ガスの導入及びガス流量を制御するガス流量制御装置16が設けられている。

【0023】また、図示しない制御装置には、真空排気、電子ビーム電流、電子ビーム走査、熱電子発生量、ガス流量、基材加熱、基材電圧印加、基材駆動等を制御する手段が設けられている。

【0024】しかして、前記MGrAlY層を被覆した耐熱合金部材にセラミック層を被覆する場合には、まず、セラミック材を真空チャンバ1内のルツボ3に装着し、耐熱合金部材12を基材駆動装置11に装着して真空排気装置2によって真空チャンバ1内を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Paの真空度になるまで真空引きする。次に、電子ビーム発生装置4によってセラミック材に電子ビームを照

6

射しセラミック材表面を溶融させる。このとき表面が常に解けた状態で所定の蒸発温度が保たれるように電子ビーム電流を制御し、更に電子ビームを走査する。

【0025】これは、図2に示すように、成膜レート検出装置9、イオン化電流検出装置8のいずれか1つ又は両装置からの信号を、電子ビーム発生装置4と電子ビーム走査装置5に入力して制御し、また、セラミック材の蒸発は、図3に示すように、成膜検出装置9とイオン化電流検出装置8のいずれか1つまたは両者からの信号をルツボ抵抗加熱装置17に入力してヒータ18の出力を制御することにより行なわせることもできる。

【0026】ところで、蒸発したセラミック材は、熱電子発生装置6からの熱電子及びセラミック材自身から発生した熱電子と衝突することによりイオン化される。すなわち、熱電子はイオン化を促進するためプラス電圧が印加された熱電子加速装置7によって加速され、この熱電子加速装置に大きな運動エネルギーをもって引き寄せられる。この飛行の途中で蒸発したセラミック材と熱電子が衝突する。上記熱電子の発生は高融点金属のタングステン・フィラメント等に電流を流すことにより実現でき、熱電子の加速は金属板に電圧を印加することにより実現できる。これらは、いずれも電流や電圧を可変とすることによって制御することができる。

【0027】蒸発したセラミック材と熱電子との衝突確率を増大させるためには、熱電子発生装置6は電子ビームに影響を与えない程度に蒸発装置の近くなるように、また熱電子加速装置7は熱電子の飛行距離が長くかつ電圧印加による運動エネルギーが大きくなるような位置に設けられている。

【0028】一方、上記セラミック材の蒸発・イオン化と同時に、ガス流量制御装置16によってセラミック皮膜が化学量論的組成になるように酸素等の反応ガスが真空チャンバ1内に導入され、この反応ガスが前記熱電子により励起されて活性化され、素材表面で反応が進行する。

【0029】他方、耐熱合金部材12は基材駆動装置11によって回転させられており、基材抵抗加熱装置13により数100℃程度に加熱され、また電圧印加装置14により数10Vから数100V程度のマイナス電圧が印加されている。

【0030】したがって、イオン化したセラミック材がマイナス電圧によって加速され、上記回転中の耐熱合金部材12の表面に衝突してセラミック皮膜が形成される。

【0031】ところで、基材の加熱は抵抗加熱の他に、ランプ加熱、高周波加熱、電子ビーム加熱等この目的を達成する手段であればいずれでもよいし、またはこれらの組合せでも可能である。図4はそれらの加熱手段の実施例を示す図であり、(a)はランプ20による加熱手段、(b)は高周波発生装置21からの高周波による

加熱手段、(c)は電子ビーム発生装置22からの電子ビームによる加熱手段を採用した例である。

【0032】このように本発明のセラミック被膜の製造方法によれば、イオン化したセラミック材の基材への衝突、励起された反応ガス、基材へのマイナス電圧印加、および基材の加熱等によって皮膜形成エネルギーが相乗的に大きくなり、密着強度に優れ、かつ化学量論的組成をもったセラミック皮膜が形成される。

【0033】ところで、セラミック皮膜中の安定化剤の濃度および分布について研究を重ねた結果、セラミック皮膜の持つ優れた機械的性質を確保し、かつ水蒸気腐食を防ぐためには、元素が移動しにくいセラミック材料では避けられない元素の偏りを、規定および制御することが重要であることを見いだした。

【0034】そこで本発明は、まず第一にセラミック皮膜を機械的強度に優れた正方晶の結晶構造にするために安定化剤の平均濃度を規定し、かつセラミック膜の水蒸気腐食を防ぐために、安定化剤の濃度分布を規定することで、従来達成できなかった機械的な性質と水蒸気腐食の完全防止の両立を達成した。

【0035】水蒸気腐食は、 Y_2O_3 量に極めて敏感なため、形成された焼結ターゲット材やコーティング膜中の濃度分布に著しく影響を受ける。ジルコニアのようなセラミックスでは、安定化剤 Y_2O_3 の濃度には分布、すなわち偏りができることは避けられない。それにもかかわらず、従来のセラミックターゲット材やセラミック皮膜は平均濃度だけで管理がなされてきた。そのため、水蒸気腐食を完全に防止することはできなかった。

【0036】本発明のセラミック皮膜においては、必要な機械的強度を確保するために、正方晶 ZrO_2 を90%以上含むものとし、これを達成するために Y_2O_3 の平均濃度を5~15wt%の範囲としている。 Y_2O_3 の平均濃度15wt%を越えると、立方晶 ZrO_2 の量が增大して、十分な機械的強度を得ることが出来なくなる。また、 Y_2O_3 の平均濃度が5wt%未満であると、水蒸気腐食による機械的強度の低下を抑制することができなくなる。なお、正方晶以外の構成相は、単斜晶、立方晶、およびこれらの混合物のいずれでもよい。

【0037】ここで、上記した平均濃度は、幅広い平均値を規定したものであるため、単に平均濃度を規定しただけのセラミック皮膜では、実際の安定化剤の濃度は、上記温度範囲の下限値である5wt%を大幅に下回った濃度を有する部分から、上限値である15wt%を大幅に超えた濃度を有する部分までが存在することを許容してしまう。一方、水蒸気腐食を防ぐ観点からは、同じ正方晶主体の結晶構造であっても、安定化剤の濃度分布を適切な範囲にする必要があるのに、平均濃度で規定されただけのセラミック皮膜では、最適温度範囲から外れた濃度を含んでしまう。

【0038】また一方で、機械的強度の大きいセラミッ

ク皮膜を得るためには、 Y_2O_3 の濃度の高い立方晶 ZrO_2 （平均濃度で15wt%以上）よりも、 Y_2O_3 の濃度がより低い正方晶 ZrO_2 が望ましい。

【0039】そこで、本発明のセラミック皮膜においては、上記 Y_2O_3 の平均濃度と共に、微小領域における Y_2O_3 の濃度分布を3~18wt%の範囲に規定している。この Y_2O_3 の濃度分布は、下限値については水蒸気腐食による機械的強度の低下を抑制することを意図したものである。したがって、機械的強度を確保した上で水蒸気腐食を防ぐには、 Y_2O_3 の微小領域における濃度分布を3~18wt%の範囲とする必要がある。

【0040】すなわち、上記 Y_2O_3 の微小領域における濃度分布の下限値を3wt%と規定した理由は、 Y_2O_3 の濃度に3wt%未満の偏りが生じると、例えば200℃における大気雰囲気中に保持した場合に、3wt%未満の部分に相転移が起こって単斜晶が増大する。その結果として、機械的強度を確保する上で必要な正方晶の量が得られなくなると共に、重要なことは水蒸気腐食を起こす不安定な正方晶が急速に増えることである。また、 Y_2O_3 の濃度分布の上限値を18wt%とした理由は、偏りが18wt%を超えると、水蒸気腐食を防ぐ観点からは有利になるものの、立方晶が急速に増加して機械的強度の確保に必要な正方晶の量が得られなくなってしまう。

【0041】本発明のセラミック皮膜においては、 Y_2O_3 の微小領域における濃度分布が特に重要である。ただし、一般的に行われている湿式の化学分析では、 Y_2O_3 の平均的な濃度は得ることができても、微小領域での濃度分布を知ることはできない。よって、本発明のセラミック皮膜は、X線回析、EPMA、分子電子顕微鏡等によりセラミック皮膜の微小領域の濃度分布測定を行い、これら微小領域の濃度分布が上記範囲内であるものとする。ここで、測定する領域が微小になるほど分布濃度の精度が上がることから、直径5μm以下の測定領域で特定したときの濃度が、いずれも本発明で規定する分布の範囲内に入っていることが好ましい。さらに望ましくは、直径1μm以下の微小領域で得られた濃度が、いずれも規定する分布の範囲内に入っていることが望ましい。

【0042】本発明のセラミック皮膜は、溶射法や化学的蒸着による皮膜にも適用することができるが、物理蒸着法によって作成することが好ましい。例えば、セラミックターゲット材を電子ビームの照射・加熱により蒸発させて部材に被覆すると、蒸発したクラスターによる皮膜形成が行われるため、皮膜の組織は微小な柱状晶からなる結晶となり、かつ微小領域の Y_2O_3 濃度分布が均一となる。この場合、セラミック皮膜中の Y_2O_3 量は、セラミックターゲット材中の Y_2O_3 に比べ、10数%減少した量となる。この関係性を調査した結果の一部を図8に示す。すなわち、これらの結果からセラミッ

ク被覆層の微小領域における安定化剤濃度範囲3~18wt%を満たすセラミックターゲット材は、5~20wt%の安定化剤濃度範囲をもったものが適していることがわかった。

【0043】セラミックターゲット材は原料粉末を焼結して成形するため、原料粉末の段階から安定化剤を均一に含有させることが望ましい。原料粉末を焼結するとセラミックターゲット材の結晶粒度はある分布をもつが、本発明におけるセラミックターゲット材は、0.1~2μmの粒度分布をもち、かつ結晶粒内のY₂O₃の濃度分布を5~20wt%としたものである。このようなターゲット材を用いることにより、物理蒸着法で形成したセラミック皮膜は、Y₂O₃の濃度の平均濃度を5~15wt%の範囲とすることができる。また、セラミック皮膜中の微小領域におけるY₂O₃の濃度分布を3~18wt%の範囲に収めることができる。

【0044】以下、本発明の第1の具体例について説明する。

【0045】基材としてはNi基のインコネル738を用い、図5に示すようなガスタービン翼に対して、翼面23及びシュラウド24の翼面側とに熱遮蔽コーティングを施した。

【0046】図6は、本発明による被覆の縦断面を示す図であり、翼基材25にはMCrAlYからなる結合層26が被覆され、この上にセラミック層27が形成されている。

【0047】この皮膜形成は、まず翼を脱脂・洗浄後、アルミナグリッドを用いてブラストし、10%Ni-25%Cr-7%Al-0.6%Y、残部Coからなる合金粉末を、20TorrのAr雰囲気中でAr-Heプラズマを用いて溶射し、高温酸化・高温腐食に優れた皮膜*

を得た。皮膜の厚さは均一で150μm程度である。

【0048】次に、上記CoNiCrAlY層の上に8%Y₂O₃-ZrO₂セラミック層を形成した。すなわち、まず真空チャンバ1内において基材駆動装置11にガスタービン翼を装着するとともに、ルツボ3にセラミック材として8%Y₂O₃-ZrO₂の燃結材を装着した。その後真空チャンバ1内を10⁻⁴Pa台まで真空引きした後、翼を数100℃に加熱しつつ回転及びチルトさせ、電子ビームで8%Y₂O₃-ZrO₂セラミック材を蒸発させた。このとき成膜レートをほぼ一定にするため、電子ビームの走査を制御した。また密着強度に優れ、かつ化学量論的組成をもったセラミック皮膜を形成するために、蒸発したセラミック材をイオン化し、反応ガスとして酸素を導入し、さらに翼を数100℃に加熱しつつマイナス電圧を印加して皮膜の形成を行った。得られた膜厚は100μm程度であった。

【0049】このようにして製作した翼について、従来品と比較するために酸化試験を行った。従来品は、上記と同じ翼材及び被覆材を用い、両皮膜とも大気プラズマ溶射で製作したものであり、皮膜の厚さも同じにした。この従来品の被覆の断面図を図7に示す。この従来品も図6と同様に、翼基材25にMCrAlYからなる結合層26が被覆され、その上にセラミック層27が形成されている。ただし、従来品には被覆層内に多数の気孔が存在している。

【0050】酸化試験は、900℃、1000℃、1100℃の温度で120時間大気雰囲気中に保持した後、セラミック皮膜の割れや剥離状況を観察するものであり、表1に酸化試験結果を示す。

【0051】

【表1】

表1 酸化試験結果

温度×時間	従来品	本発明品
900℃×120h	割れ・剥離なし	割れ・剥離なし
1000℃×120h	セラミック皮膜剥離	割れ・剥離なし
1100℃×120h	セラミック皮膜剥離	割れ・剥離なし

すなわち、従来の熱遮蔽コーティングは1000℃以上(120時間保持)で8%Y₂O₃-ZrO₂セラミック層が剥離した。一方、本発明による熱遮蔽コーティングは外観的に何らの損傷も認められなかった。

【0052】次に、上記の同じように製作した試験片を用いて熱サイクル試験を行なった。

【0053】この試験は大気雰囲気中で1000℃×3

0分加熱保持し、その後20~25℃の水中に5分保持する。これを1サイクルとして熱遮蔽コーティング層が剥離するまでの熱サイクル数を求めるものである。表2にその結果を示す。

【0054】

【表2】

表2 熱サイクル試験結果

試験片個数	従来品			本発明品		
	1	2	3	1	2	3
剥離までの回数	90	85	102	220	255	310

表2に示すように従来の熱遮蔽コーティングは90～100回の熱サイクルでセラミック層の剥離が生じた。一方、本発明によるものは220～310回で剥離が起り、2倍～3倍の熱サイクル数が得られた。

【0055】このように本発明による熱遮蔽コーティングは、従来の熱遮蔽コーティングに比べ高温酸化性および耐熱衝撃性に優れたものであることが確認できる。

【0056】次に本発明の第2の具体例について説明する。

【0057】安定化剤濃度の影響を把握するため、本発明による実施例と従来法による比較例について述べる。本発明による実施例は、SUS304基材上に結合層として23%Co-21%Cr-9%Al-0.7%Y残部Niからなる合金粉末を減圧プラズマ溶射し、この結合相に安定化剤Y₂O₃の組成を変えたセラミックターゲット材を用いて、物理蒸着法でセラミック被覆層を150μm程度形成した。このようにして得たセラミック被覆層をX線回折で測定した結果、その結晶は正方晶ZrO₂が90%以上からなるものであった。

10

*【0058】また比較例は、実施例と同一組成の結合層を大気プラズマ溶射で形成し、さらにセラミック被覆層を大気プラズマ溶射で150μm程度形成した。

【0059】このようにして得た実施例および比較例による各セラミック被覆層の一部を取り、湿式分析で安定化剤の平均濃度を調べ、さらに直径1μmの微小領域における安定化剤の濃度をEPMAで50点測定し、その濃度を調べた。

【0060】これらの結果を表3および表4に示す。

【0061】次に、実施例および比較例による各試料を、200℃の大気雰囲気中（水蒸気分圧＝0.02気圧）および15気圧の水蒸気中で、それぞれ200時間保持した後、セラミック被覆層の結晶構造をX線回折で調べ、それぞれ相転移量を評価した。

【0062】これらの評価結果もあわせて表3および表4に示す。

【0063】

【表3】

表3 本発明の実施例

No	平均濃度 (wt%)	微小領域における 濃度分布 (wt%)	200℃水蒸気腐食試験	
			0.02気圧 相転移量(%)	15気圧 相転移量(%)
1	5.24	5.01～7.18	0.00	0.00
2	6.11	5.42～6.77	0.00	0.00
3	6.25	5.77～6.86	0.00	0.00
4	6.48	6.07～6.85	0.00	0.00
5	8.31	8.09～9.24	0.00	0.00
6	10.89	10.27～13.06	0.00	0.00
7	13.35	12.95～17.05	0.00	0.00

【0064】

※ ※【表4】

表4 比較例

No	平均濃度 (wt%)	微小領域における 濃度分布 (wt%)	200℃水蒸気腐食試験	
			0.02気圧 相転移量(%)	15気圧 相転移量(%)
1	5.14	2.78～6.30	34.74	65.23
2	5.29	2.80～5.98	15.24	43.52
3	5.06	2.91～5.59	18.32	54.21
4	6.99	2.95～7.98	9.53	48.21
5	7.40	3.25～9.47	0.00	0.00
6	8.07	2.80～9.30	15.24	38.25
7	9.16	7.96～9.28	0.00	0.00

表3および表4から明らかなように、実施例によるセラミック被覆層は、いずれも平均濃度が5～15wt%の範囲内であると共に、微小領域における濃度分布も3～18wt%の範囲内に入っている。これに対して、比

較例によるセラミック被覆層は、平均濃度については5～15wt%の範囲内にあるものの、微小領域における濃度は、3wt%以下の領域が存在しており、濃度分布のばらつきが大きいことが分かる。

【0065】また実施例によるセラミック被覆層は、水蒸気中による処理後においても、相転移が防止されており、水蒸気腐食に対して優れた耐性を有していることがわかる。比較例による各セラミック被覆層は、水蒸気中による処理後において多量の相転移が発生しており、水蒸気腐食により耐久性が大幅に低下してしまうことが分かる。

【0066】これらの結果を踏まえて、基材としてNi基のインコネル738を用い、その表面に熱遮熱コーティングを施した。

【0067】この皮膜形成は、まず翼を脱脂・洗浄後、アルミナグリッドを用いてブラストし、23%Co-21%Cr-9%Al-0.7%Y残部Niからなる合金粉末を、20 TorrのAr雰囲気手Ar-Heプラズマを用いて溶射し、高温酸化・高温腐食に優れた皮膜を得た。皮膜の厚さは均一で150μm程度である。

【0068】次に、上記Ni Co Cr Al Y層の上に8%Y₂O₃-ZrO₂ ジルコニア被覆層を形成した。この形成は、まず真空チャンバー1内において基材駆動装置9にガスタービン翼を装着するとともに、ルツボ4にセラミックターゲット材3として、ジルコニア被覆層が8%Y₂O₃-ZrO₂ となるように9.5%Y₂O₃-ZrO₂ ターゲット材を装着した。

【0069】その後真空チャンバー1内を10⁻⁴Pa台まで真空引きした後、翼を数100℃に加熱しつつ回転およびチルトさせ、電子ビームで9.5%Y₂O₃-ZrO₂ ターゲット材を蒸発させた。このとき成膜レートほぼ一定にするため、電子ビームの走査を制御した。密着強度に優れ、かつ化学量論的組成もったセラミック皮膜を形成するために、反応ガスとして酸素を導入し、さらに翼を数100℃に加熱して皮膜の形成を行った。得られた膜厚は100μm程度であった。

【0070】このようにして製作した翼について、従来品と比較するために組成分析、X線回折および酸化試験を行った。従来品は、上記と同じ翼材および被覆材を用い、両皮膜とも大気プラズマ溶射で製作したものであり、皮膜の厚さも同じにした。

【0071】表5にマイクロ分析結果、表6にX線回折結果を示す。

【0072】

【表5】

表5 ミクロ分析結果

試験翼	Y ₂ O ₃ 含有量 (wt%)	
	従来品	本発明品
1	1.3~10.7	7.3~9.5
2	2.8~13.6	7.6~9.4
3	8.6~18.8	7.1~9.1

【0073】

【表6】

表6 X線回折結果

	検出ピーク
従来品	正方晶、単斜晶ジルコニア
本発明品	正方晶ジルコニアのみ

すなわち、従来の熱遮熱コーティングはミクロ的組成が大きくばらついており、単斜晶ジルコニアも存在する。一方、本発明による熱遮熱コーティングは、組成のばらつきも小さく、結晶も正方晶のみである。

【0074】次に酸化試験を行った。試験は900℃、1000℃、1100℃の温度で120時間大気雰囲気に保持した後、セラミック皮膜の割れや剥離状況を観察するものであり、表7に酸化試験結果を示す。

【0075】

【表7】

表7 酸化試験結果

温度×時間	従来品	本発明品
900℃×120h	割れ・剥離なし	割れ・剥離なし
1000℃×120h	セラミック皮膜剥離	割れ・剥離なし
1100℃×120h	セラミック皮膜剥離	割れ・剥離なし

すなわち、従来の熱遮熱コーティングはすべて1000℃以上（120時間保持）でセラミック被覆層が剥離した。一方、本発明の熱遮熱コーティングは外観的になんらの損傷も認められなかった。

【0076】次に、上記と同じように製作した試験片を用いて、熱サイクル試験を行った。この試験は、大気雰囲気中で1000℃×30分加熱保持し、その後20~25℃の水中に5分保持する。これを1サイクルとして熱遮熱コーティング層が剥離するまでの熱サイクル数を求めるものである。表8にその結果を示す。

【0077】

【表8】

表8 熱サイクル試験結果

試験片個数	従来品			本発明品		
	1	2	3	1	2	3
剥離までの回数	92	79	105	310	335	290

表8に示すように従来の熱遮蔽コーティングは79～105回の熱サイクルでセラミック層の剥離が生じた。

【0078】一方、本発明品によるものは290～335回で剥離が起こり約3倍の熱サイクル数が得られた。

【0079】このように本発明による熱遮蔽コーティングは、従来の熱遮蔽コーティングに比べ高温酸化性および耐熱衝撃性に優れたものであることが確認できる。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、Ni, Coの少なくとも一方にCr, Alを含んだものと、さらにHf, Ta, Y, Si, Zrのいずれか1つもしくはそれらの組合わせとからなる結合層を形成する工程と、ZrO₂の主成分としCaO, MgO, Y₂O₃のいずれか1つもしくはそれらの組合わせからなるセラミックを蒸発・イオン化して上記合金の結合層上に被覆する工程とを有するので、イオン化したセラミック材の基材への衝突等によって皮膜形成エネルギーが大きくなり、強い方向性と緻密な組織をもち、密着強度に優れ、化学量論的組成を有したセラミック皮膜を形成することができ、長時間にわたって安定した、割れや剥離の起りにくい熱遮蔽コーティングを得ることができる。

【0081】しかも、安定化剤濃度を平均濃度と共に、微小領域における濃度分布で管理することにより、機械的強度に優れ、かつ耐水蒸気腐食性に極めて優れたセラミックコーティング膜を提供することができる。

【0082】また、結晶粒度と安定化剤濃度分布を管理したセラミックターゲット材を用いて、物理蒸着法でセラミックコーティング膜を形成するので、セラミック被覆層の安定化剤含有量がミクロ的に均一組成となり、より安定化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に係わるセラミック被覆装置の概略構成図。

10 【図2】電子ビーム発生装置と電子ビーム走査装置の制御系統図。

【図3】ルツボ加熱手段の一例を示す図。

【図4】(a), (b), (c)はそれぞれ基材加熱手段の例を示す図。

【図5】ガスタービン翼の外観図。

【図6】本発明による熱遮蔽コーティングの断面図。

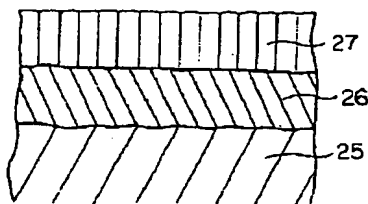
【図7】従来の方法による熱遮蔽コーティングの断面図。

20 【図8】ジルコニアターゲット材のY₂O₃量と被膜のY₂O₃量との関係を示す図。

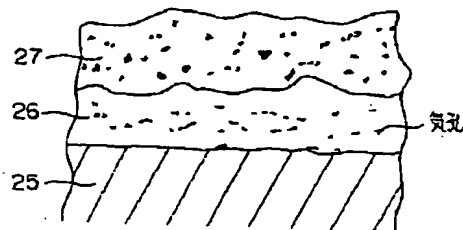
【符号の説明】

- 1 真空チャンバ
- 2 真空排気装置
- 3 ルツボ
- 4 電子ビーム発生装置
- 5 電子ビーム走査装置
- 6 熱電子発生装置
- 7 熱電子加速装置
- 8 イオン化電流検出装置
- 9 成膜レート検出装置
- 11 基材駆動装置
- 12 耐熱合金部材
- 16 ガス流量制御装置
- 17 ルツボ抵抗加熱装置
- 25 翼基材
- 26 結合層
- 27 セラミック層

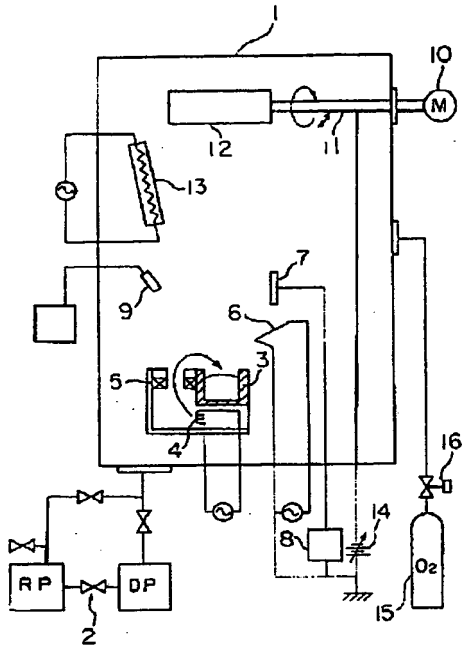
【図6】



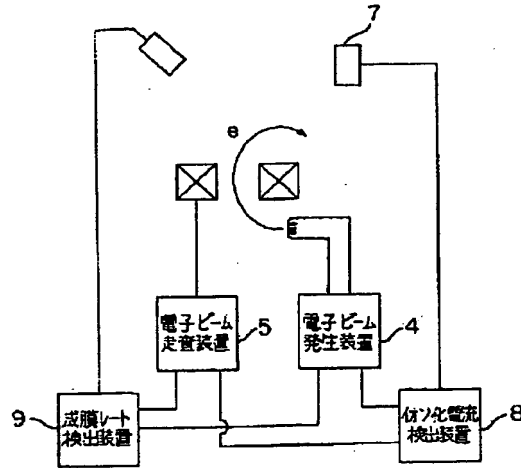
【図7】



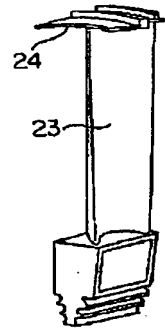
【図1】



【図2】

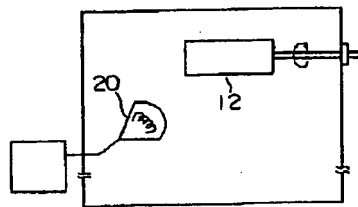


【図5】

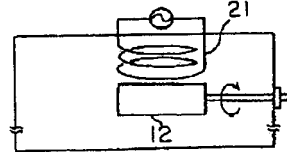


【図4】

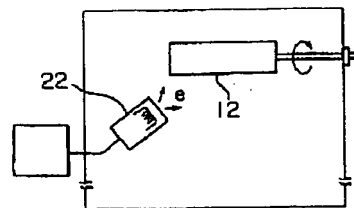
(a)



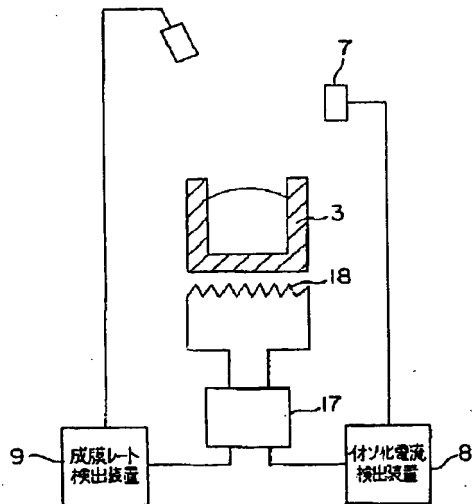
(b)



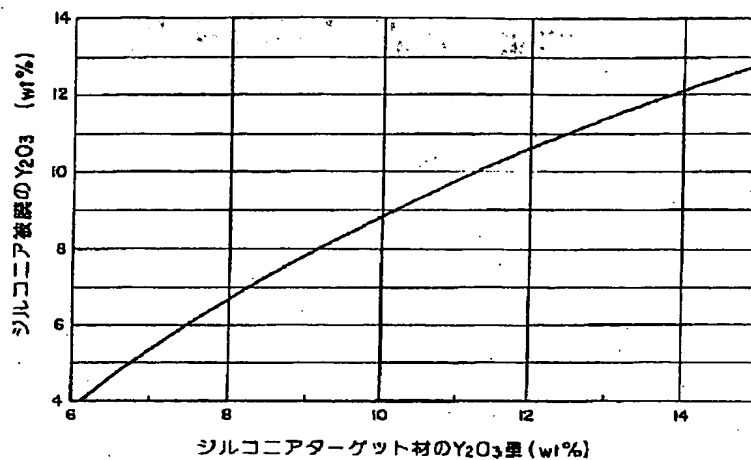
(c)



【図3】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 23 C 14/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8414-4K

A 8414-4K

(72)発明者 渡 辺 道 男

東京都府中市東芝町 1 番地 株式会社東芝
府中工場内

(72)発明者 古 倉 紅 子

東京都府中市東芝町 1 番地 株式会社東芝
府中工場内

(72)発明者 本 多 啓 三

神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)